

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年11月29日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-349038

[ST.10/C]:

[JP2002-349038]

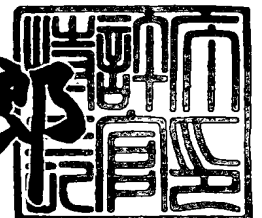
出 願 人
Applicant(s):

ブリヂストンスポーツ株式会社

2003年 6月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3044786

【書類名】 特許願

【整理番号】 14500

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 A63B 37/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

【氏名】 林 淳二

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

【氏名】 清水 康正

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

【氏名】 樋口 博士

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

【氏名】 竹末 倫也

【特許出願人】

【識別番号】 592014104

【氏名又は名称】 ブリヂストンスポーツ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ツーピースソリッドゴルフボール

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ソリッドコアとカバーとを具備してなるツーピースソリッドゴルフボールにおいて、上記ソリッドコアが、(A) シス-1, 4-結合を60%以上含有し、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンを60~100重量%含むゴム基材100重量部に対して、(B) 有機過酸化物を0.1~0.8重量部、(C) 不飽和カルボン酸及び／又はその金属塩、(D) 有機硫黄化合物、(E) 無機充填剤を含むゴム組成物から形成され、該ソリッドコアの980N(100kgf)荷重負荷時の変形量が3.5~6.0mmであり、かつ該ソリッドコアの直径が37~42mmであると共に、

上記カバーが、(F) アイオノマー樹脂を含む樹脂組成物100重量部に対して(G) 無機充填剤を5~40重量部含んでなる混合物を主成分として形成され、該カバーの厚みが0.5~2.5mmであり、かつ該カバーのショアD硬度が50~70であって、

しかも、上記ソリッドコアと上記カバーとを具備してなるツーピースソリッドゴルフボールの980N(100kgf)荷重負荷時の変形量が3.0~5.5mmであることを特徴とするツーピースソリッドゴルフボール。

【請求項2】 上記ポリブタジエンが、希土類元素系触媒としてNd系触媒を用いて合成され、引き続き末端変性剤を反応させて得られた変性ポリブタジエンである請求項1記載のツーピースソリッドゴルフボール。

【請求項3】 上記ゴム組成物が、上記(A) シス-1, 4-結合を60%以上含有し、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンを60~100重量%含むゴム基材100重量部に対して、上記(C) 不飽和カルボン酸及び／又はその金属塩を10~60重量部、(D) 有機硫黄化合物を0.1~5重量部、(E) 無機充填剤を5~80重量部含んでなり、しかも2種以上の(B) 有機過酸化物を含んでなる請求項1又は2記載のツーピースソリッドゴルフボール。

【請求項4】 上記(F) アイオノマー樹脂を含む樹脂組成物が、(M) 末

端にアミノ基を有するブロックポリマーと (N) アイオノマー樹脂とを (M) / (N) = 3 / 9 7 ~ 6 0 / 4 0 (重量比) の割合で含む混合物を主成分として形成された請求項 1, 2 又は 3 記載のツーピースソリッドゴルフボール。

【請求項 5】 上記カバーが、(F) アイオノマー樹脂を含む樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して硫酸バリウムを 5 ~ 3 0 重量部含んでなる混合物を主成分として形成された請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のツーピースソリッドゴルフボール。

【請求項 6】 上記カバーが表面に多数のディンプルを具備し、当該カバー表面にディンプルがないと仮定した仮想球の体積に対する各ディンプルの縁部によって囲まれる平面下のディンプル空間体積の総和が占める割合 (ディンプル体積占有率) V R が 0 . 7 0 ~ 1 . 0 0 % であり、かつ上記仮想球の表面積に対する各ディンプルの縁部によって囲まれる仮想球面の総面積が占める割合 (ディンプル表面占有率) S R が 7 0 ~ 8 5 % である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のツーピースソリッドゴルフボール。

【請求項 7】 重量が、4 5 . 0 ~ 4 5 . 9 3 g である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のツーピースソリッドゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、飛行性能に優れ、打感が軟らかく、カバーの耐擦過傷性や割れ耐久性に優れるゴルフボールに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、ゴルフボールのソフト化、つまり反発性、フィーリングの向上を目的として、フィーリングの面でコアをソフト化し、このコアの周囲に反発性を補うために硬いカバーを被覆するという方法が一般的に行われているが、この方法によると反発性は向上するが、繰り返し打撃によりカバーの割れが生じてしまうという問題があった。

【0 0 0 3】

一方、カバー材に無機充填剤を添加するという技術は数多く提案されている（例えば特公平 5 - 7 3 4 2 7 号公報、特開平 6 - 2 7 7 3 1 2 号公報等）。

しかしながら、これらはいずれも基本的にはカバーの高比重化によりボールの慣性モーメントを増加させ、飛距離性能を向上させることを主眼としたものであり、無機充填剤を入れすぎると却ってボールの反発性や割れ耐久性を損なってしまうという問題があった。

【 0 0 0 4 】

特開 2 0 0 0 - 5 3 4 1 号公報には、カバー材に一定比重の無機充填剤を補強材として所定量添加することにより、繰り返し打撃でのカバーの割れ耐久性が大幅に改善したソリッドゴルフボールを得る技術が提案されている。

また、特開 2 0 0 1 - 3 4 0 4 9 4 号公報には、必ずしもカバーを高比重化するのではなく、カバーに粒状無機充填剤を補強剤として配合することにより、カバーの割れ耐久性を向上させるとともに、カバー硬度を高くして（ショア D 硬度 6 4 以上）、ドライバーショット時のスピン量を低減して飛距離を増大させ、カバーの J I S - C 硬度とコア表面部分の J I S - C 硬度との差を適正化することによって、飛距離、フィーリング及び割れ耐久性のバランスのとれたゴルフボールを得る技術が提案されている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、ユーザーからは、少しでもより遠くへボールを飛ばしたいという要望が寄せられ、より一層高反発性能で軟らかな打感を有し、しかもカバーの耐擦過傷性、割れ耐久性に優れるゴルフボールの出現が望まれている。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】

特公平 5 - 7 3 4 2 7 号公報

【特許文献 2】

特開平 6 - 2 7 7 3 1 2 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 0 - 5 3 4 1 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 1 - 3 4 0 4 9 4 号公報

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、飛行性能に優れ、打感が軟らかく、しかもカバーの耐擦過傷性や割れ耐久性に優れるゴルフボールを提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ソリッドコアとカバーとを具備してなるツーピースソリッドゴルフボールにおいて、特定のゴム組成物から形成され、かつ特定の柔軟性及び直径を有するソリッドコアと、無機充填剤を特定量含む特定の樹脂組成物から形成され、かつ特定の厚み及び硬度を有するカバーとを組合わせたツーピースソリッドゴルフボールとし、しかも該ツーピースソリッドゴルフボール全体の柔軟性を特定の範囲とすることにより、従来のゴルフボールに比して非常に優れた飛び性能、高い耐擦過傷性、軟らかな打感を有し、しかも割れ耐久性にも優れたツーピースソリッドゴルフボールが得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、下記のツーピースソリッドゴルフボールを提供するものである。

請求項 1 :

ソリッドコアとカバーとを具備してなるツーピースソリッドゴルフボールにおいて、上記ソリッドコアが、(A) シスー 1, 4 - 結合を 6 0 % 以上含有し、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンを 6 0 ~ 1 0 0 重量% 含むゴム基材 1 0 0 重量部に対して、(B) 有機過酸化物を 0. 1 ~ 0. 8 重量部、(C) 不飽和カルボン酸及び／又はその金属塩、(D) 有機硫黄化合物、(E) 無機充填剤を含むゴム組成物から形成され、該ソリッドコアの 9 8 0 N (1 0 0 k g f) 荷重負荷時の変形量が 3. 5 ~ 6. 0 m m であり、かつ該ソリッドコアの直径が 3 7 ~ 4 2 m m であると共に、

上記カバーが、(F) アイオノマー樹脂を含む樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して (G) 無機充填剤を 5 ～ 4 0 重量部含んでなる混合物を主成分として形成され、該カバーの厚みが 0. 5 ～ 2. 5 m m であり、かつ該カバーのショア D 硬度が 5 0 ～ 7 0 であって、

しかも、上記ソリッドコアと上記カバーとを具備してなるツーピースソリッドゴルフボールの 9 8 0 N (1 0 0 k g f) 荷重負荷時の変形量が 3. 0 ～ 5. 5 m m であることを特徴とするツーピースソリッドゴルフボール、

請求項 2 :

上記ポリブタジエンが、希土類元素系触媒として N d 系触媒を用いて合成され、引き続き末端変性剤を反応させて得られた変性ポリブタジエンである請求項 1 記載のツーピースソリッドゴルフボール、

請求項 3 :

上記ゴム組成物が、上記 (A) シス - 1, 4 - 結合を 6 0 % 以上含有し、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンを 6 0 ～ 1 0 0 重量% 含むゴム基材 1 0 0 重量部に対して、上記 (C) 不飽和カルボン酸及び / 又はその金属塩を 1 0 ～ 6 0 重量部、(D) 有機硫黄化合物を 0. 1 ～ 5 重量部、(E) 無機充填剤を 5 ～ 8 0 重量部含んでなり、しかも 2 種以上の (B) 有機過酸化物を含んでなる請求項 1 又は 2 記載のツーピースソリッドゴルフボール、

請求項 4 :

上記 (F) アイオノマー樹脂を含む樹脂組成物が、(M) 末端にアミノ基を有するブロックポリマーと (N) アイオノマー樹脂とを (M) / (N) = 3 / 9 7 ～ 6 0 / 4 0 (重量比) の割合で含む混合物を主成分として形成された請求項 1, 2 又は 3 記載のツーピースソリッドゴルフボール、

請求項 5 :

上記カバーが、(F) アイオノマー樹脂を含む樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して硫酸バリウムを 5 ～ 3 0 重量部含んでなる混合物を主成分として形成された請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のツーピースソリッドゴルフボール、

請求項 6 : 上記カバーが表面に多数のディンプルを具備し、当該カバー表面にディンプルがないと仮定した仮想球の体積に対する各ディンプルの縁部によって囲

まれる平面下のディンプル空間体積の総和が占める割合（ディンプル体積占有率）VRが0.70～1.00%であり、かつ上記仮想球の表面積に対する各ディンプルの縁部によって囲まれる仮想球面の総面積が占める割合（ディンプル表面占有率）SRが70～85%である請求項1乃至5のいずれか1項に記載のツーピースソリッドゴルフボール、

請求項7：

重量が、45.0～45.93gである請求項1乃至6のいずれか1項に記載のツーピースソリッドゴルフボール。

【0010】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明におけるソリッドコアは下記の各成分、

(A) シスー1, 4-結合を60%以上含有し、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエン60～100重量%含むゴム基材、

(B) 有機過酸化物、

(C) 不飽和カルボン酸及び／又はその金属塩、

(D) 有機硫黄化合物、

(E) 無機充填剤

を含むゴム組成物から形成されるものである。

【0011】

本発明における上記(A) シスー1, 4-結合を60%以上含有し、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエン60～100重量%含むゴム基材において、上記ポリブタジエンに含まれるシスー1, 4-結合の含量としては60%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上、最も好ましくは95%以上である。上記ポリブタジエンに含まれるシスー1, 4-結合の含量が60%未満であると、好適な反発性が得られない。

【0012】

本発明における上記ポリブタジエンは、希土類元素系触媒で合成されたものである。希土類元素系触媒としては、公知のものを使用することができるが、例えば、ランタン系列希土類元素化合物、有機アルミニウム化合物、アルモキサン、

ハロゲン含有化合物、更に、必要に応じルイス塩基の組み合わせよりなる触媒を挙げる事ができる。

【0013】

上記ランタン系希土類元素化合物としては、原子番号57～71の金属ハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコール、チオアルコール、アミド等を挙げる事ができる。

【0014】

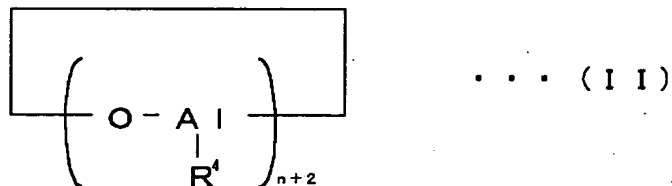
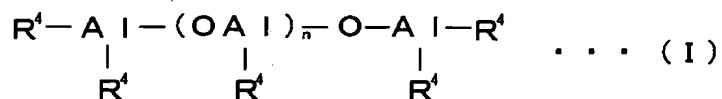
上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、 $AlR^1R^2R^3$ （ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素又は炭素数1～8の炭化水素残基を表す）で示されるものを用いることができる。

【0015】

上記アルモキサンは、下記式（I）又は下記式（II）で示される構造を有する化合物を好適に挙げる事ができる。この場合、ファインケミカル、23, (9), 5 (1994)、J. Am. Chem. Soc., 115, 4971 (1993)、J. Am. Chem. Soc., 117, 6465 (1995)で示されるアルモキサンの会合体でもよい。

【0016】

【化1】



（式中、 R^4 は、炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、 n は2以上の整数である。）

【0017】

ハロゲン含有化合物としては、 AlX_nR_{3-n} （ここで、 X はハロゲンを示し、 R は、炭素数が1～20の炭化水素残基であり、例えば、アルキル基、アリール

基、アラルキル基であり、 n は、1、1.5、2又は3を示す)で示されるアルミニウムハライド、 Me_3SrCl 、 Me_2SrCl_2 、 MeSrHCl_2 、 MeSrCl_3 などのストロンチウムハライド、その他、四塩化ケイ素、四塩化スズ、四塩化チタンなどの金属ハライド等が用いられる。

【0018】

ルイス塩基は、ランタン系列希土類元素化合物を錯化するのに用いることができ、例えば、アセチルアセトン、ケトンアルコールなどを挙げることができる。

【0019】

本発明においては、特に、ランタン系列希土類元素化合物としてネオジウム化合物を用いたネオジウム系触媒の使用が、1,4-シス結合が高含量、1,2-ビニル結合が低含量のポリブタジエンゴムを優れた重合活性で得られるので好ましく、これらの希土類元素系触媒の具体例は、特開平11-35633号公報に記載されているものを好適に挙げることができる。

【0020】

また、ランタン系列希土類元素化合物を用いた希土類元素系触媒の存在下でブタジエンを重合させる場合、シス含量及び M_w/M_n を上記範囲とするために、ブタジエン/ランタン系列希土類元素化合物は、モル比で1,000~200万、特に5,000~100万とすることが好ましく、また、 $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ /ランタン系列希土類元素化合物は、モル比で1~1,000、特に3~500とすることが好ましい。更に、ハロゲン化合物/ランタン系列希土類元素化合物は、モル比で0.1~30、特に0.2~15であることが好ましい。ルイス塩基/ランタン系列希土類元素化合物は、モル比で0~30、特に1~10とすることが好ましい。重合にあたっては、溶媒を使用しても、溶媒を使用せずにバルク重合或いは気相重合してもよい。重合温度は、通常、 $-30\sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10\sim 100^\circ\text{C}$ である。

【0021】

希土類元素系触媒の存在下でブタジエンを重合させる場合、溶媒を使用しても、溶媒を使用せずにバルク重合あるいは気相重合してもよく、重合温度は通常 $-30\sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10\sim 100^\circ\text{C}$ とすることができる。

【 0 0 2 2 】

上記ポリブタジエンのムーニー粘度 (ML_{1+4} (100℃)) としては、通常 40 以上、好ましくは 50 以上、更に好ましくは 52 以上、最も好ましくは 54 以上、上限として通常 140 以下、好ましくは 120 以下、更に好ましくは 100 以下、最も好ましくは 80 以下である。ムーニー粘度が上記範囲外であると、作業性が悪くなったり、反発性が低下する場合がある。

【 0 0 2 3 】

なお、本発明でいうムーニー粘度とは、いずれも回転可塑性計の 1 種であるムーニー粘度計で測定される工業的な粘度の指標 (JIS-K6300) であり、単位記号として ML_{1+4} (100℃) を用いる。また、M はムーニー粘度、L は大ロータ (L 型)、1+4 は予備加熱時間 1 分間、ロータの回転時間は 4 分間を示し、100℃ の条件下にて測定したことを示す。

【 0 0 2 4 】

本発明における上記ポリブタジエンは、上記の希土類元素系触媒による重合に引き続き、ポリマーの活性末端に末端変性剤を反応させることにより得られるものであってもよい。

【 0 0 2 5 】

ここで、末端変性剤は、公知のものを使用でき、下記①～⑦に記載した末端変性剤を使用することができる。

①まず、アルコキシシリル基を持つ化合物が挙げられる。アルコキシシリル基を持つ化合物としては、エポキシ基又はイソシアナート基を分子内に少なくとも 1 個有するアルコキシシラン化合物が好適に使用される。具体例としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの縮合物、(3-

グリシジルオキシプロピル) メチルジメトキシシランの縮合物などのエポキシ基含有アルコキシシラン; 3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、(3-イソシアナートプロピル) メチルジメトキシシラン、(3-イソシアナートプロピル) メチルジエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシランの縮合物、(3-イソシアナートプロピル) メチルジメトキシシランの縮合物などのイソシアナート基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。

【0026】

また、上記アルコキシシリル基を持つ化合物を活性末端に反応させる際、反応を促進させるためにルイス酸を添加することもできる。ルイス酸が触媒としてカップリング反応を促進させ、変性ポリマーのコールドフローが改良され貯蔵安定性がよくなる。ルイス酸の具体例としては、ジアルキルスズジアルキルマレート、ジアルキルスズジカルボキシレート、アルミニウムトリアルコキシドなどが挙げられる。

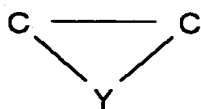
【0027】

② $R_n^5 M' X_{4-n}$ 、 $M' X_4$ 、 $M' X_3$ 、 $R_n^5 M' (-R^6-COOR^7)_{4-n}$ 又は $R_n^5 M' (-R^6-COR^7)_{4-n}$ (式中、 R^5 及び R^6 は、同一でも異なってもよく、炭素数 1~20 の炭素原子を含む炭化水素基、 R^7 は炭素数 1~20 の炭素原子を含む炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基又はエステル基を含んでもよく、 M' はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子又はリン原子、 X はハロゲン原子、 n は 0~3 の整数を示す) に対応するハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物又は有機金属化合物、

③ 分子中に、 $Y=C=Z$ 結合 (式中、 Y は炭素原子、酸素原子、チッ素原子又はイオウ原子、 Z は酸素原子、チッ素原子又はイオウ原子を示す) を含有するヘテロクムレン化合物、

④ 分子中に下記結合を含有するヘテロ 3 員環化合物、

【化 2】

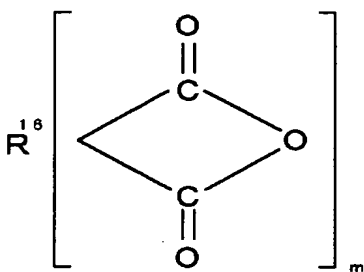


(式中、Yは、酸素原子、チッ素原子又はイオウ原子を示す。)

⑤ハロゲン化イソシアノ化合物、

⑥ $R^8 - (COOH)_m$ 、 $R^9 (COX)_m$ 、 $R^{10} - (COO - R^{11})_m$ 、 $R^{12} - OCOO - R^{13}$ 、 $R^{14} - (COOCO - R^{15})_m$ 、又は下記式で示されるカルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物又は酸無水物

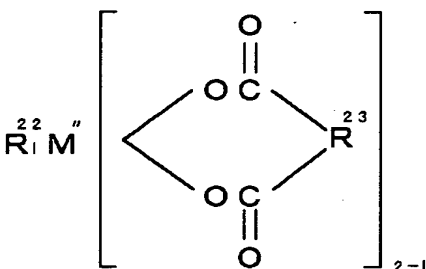
【化 3】



(式中、 $R^8 \sim R^{16}$ は、同一でも異なってもよく、炭素数1～50の炭素原子を含む炭化水素基、Xはハロゲン原子、mは1～5の整数を示す。)

⑦ $R^{17}_1 M'' (OCOR^{18})_{4-1}$ 、 $R^{19}_1 M'' (OCO - R^{20} - COOR^{21})_{4-1}$ 、又は下記式で示されるカルボン酸の金属塩

【化 4】



(式中、 $R^{17} \sim R^{23}$ は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、 M'' はスズ原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子、1は0～3の整数を示す。)等を挙げることができる。

【 0 0 2 8 】

以上に示される末端変性剤の具体例及び反応させる方法は、例えば、特開平 1 1 - 3 5 6 3 3 号公報，特開平 7 - 2 6 8 1 3 2 号公報，特開 2 0 0 2 - 2 9 3 9 9 6 号公報等に記載されているもの及び方法を挙げることができる。

なお、上述した触媒の中では、希土類元素系触媒、特に N d 系触媒が好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明において、上記ポリブタジエンとしては、分子量分布 M_w/M_n (M_w : 重量平均分子量、 M_n : 数平均分子量) が、2. 0 以上、好ましくは 2. 2 以上、更に好ましくは 2. 4 以上、最も好ましくは 2. 6 以上であり、上限としては 8. 0 以下、好ましくは 7. 5 以下、更に好ましくは 4. 0 以下、最も好ましくは 3. 4 以下であることが好ましく、 M_w/M_n が小さすぎると作業性が低下し、大きすぎると反発性が低下する場合がある。

【 0 0 3 0 】

本発明における上記 (A) 成分は、上記のようなポリブタジエンを主材としたゴム基材であるが、この主材のポリブタジエンの含量としては、ゴム基材中 6 0 重量%以上、好ましくは 7 0 重量%以上、更に好ましくは 8 0 重量%以上、最も好ましくは 8 5 重量%以上である。また、ゴム基材の 1 0 0 重量%が上記ポリブタジエンであってもよく、9 5 重量%以下、場合によっては 9 0 重量%以下の含有量とし得る。ポリブタジエンの含量が 6 0 重量%未満であると、反発性が劣る。

【 0 0 3 1 】

なお、上記 (A) 成分に含まれるポリブタジエン以外の成分としては、上記ポリブタジエン以外のポリブタジエン、例えば V I I I 族金属化合物触媒を用いて得られたポリブタジエン、その他のジエンゴム、例えばスチレンブタジエンゴム、天然ゴム、イソプレングム、エチレンプロピレンジエンゴム等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

この場合、上記ポリブタジエン以外のゴム成分のうちでは、V I I I 族の触媒を用いて合成され、ムーニー粘度 (ML_{1+4} (1 0 0 °C)) が 5 0 未満、その 2

5℃における5重量%トルエン溶液の粘度 η が200 mPa・s以上、400 mPa・s以下である第2のポリブタジエンを使用することが、高い反発性、良好な作業性を得ることができる点から好ましい。

【0033】

上記V I I I族触媒として、具体的には、下記のニッケル系触媒、コバルト系触媒を挙げることができる。

ここで、ニッケル系触媒としては、例えば、ニッケルケイソウ土のような1成分系、ラネーニッケル／四塩化チタンのような2成分系、ニッケル化合物／有機金属／三フッ化ホウ素エーテラートのような3成分系のもの等を挙げることができる。なお、ニッケル化合物としては、担体付還元ニッケル、ラネーニッケル、酸化ニッケル、カルボン酸ニッケル、有機ニッケル錯塩などが用いられる。また、有機金属としては、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、1,4-ジリチウムブタン等のアルキルリチウム、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等のジアルキル亜鉛等を挙げることができる。

【0034】

また、コバルト系触媒としては、コバルト及びその化合物として、ラネーコバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト、酸化コバルト、硫酸コバルト、炭酸コバルト、リン酸コバルト、フタル酸コバルト、コバルトカルボニル、コバルトアセチルアセトネート、コバルトジエチルジチオカルバメート、コバルトアニリウムナイトライト、コバルトジニトロシルクロリド等を挙げることができ、特にこれらの化合物とジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルミニウムアルキルセスキクロリド、塩化アルミニウム等との組み合わせを好適に挙げることができる。

【0035】

上記V I I I族系触媒、特にニッケル系触媒又はコバルト系触媒を用いて重合する場合は、通常、溶剤、ブタジエンモノマーと併せて連続的に反応機にチャージさせ、例えば、反応温度を5～60℃、反応圧力を大気圧から70数気圧の範囲で適宜選択して、上記ムーニー粘度のものが得られるように操作する方法を挙げることができる。

【0036】

上記第2のポリブタジエンのムーニー粘度は、50未満であり、好ましくは48以下、更に好ましくは45以下である。この場合、ムーニー粘度の下限としては、10以上、より好ましくは20以上、更に好ましくは25以上、最も好ましくは30以上であることが好ましい。

また、第2のポリブタジエンの25℃における5重量%トルエン溶液の粘度 η が200 mPa・s以上、より好ましくは210 mPa・s以上、更に好ましくは230 mPa・s以上、特に好ましくは250 mPa・s以上で、400 mPa・s以下、より好ましくは370 mPa・s以下、更に好ましくは340 mPa・s以下、特に好ましくは300 mPa・s以下であることが好ましい。

【0037】

なお、本発明でいう25℃における5%トルエン溶液の粘度 η (mPa・s)とは、測定対象のポリブタジエン2.28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計構成用標準液(J I S Z 8 8 0 9)を用いて、所定の粘度計により25℃の条件下で測定した値のことをいうものとする。

【0038】

上記第2のポリブタジエンの配合量は、ゴム基材中、0%以上、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上で、40%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下、最も好ましくは15%以下とすることが好ましい。

【0039】

次に、本発明における(B)有機過酸化物としては、2種以上が併用されることが好ましく、この場合、155℃における半減期が一番短い有機過酸化物を(a)、155℃における半減期が一番長い有機過酸化物を(b)とし、(a)の

半減期を a_t 、(b) の半減期を b_t とした場合、半減期の比 b_t/a_t としては 7 以上、好ましくは 8 以上、より好ましくは 9 以上、更に好ましくは 10 以上で、20 以下、より好ましくは 18 以下、更に好ましくは 16 以下である。2 種以上の有機過酸化物を用いても、上記範囲を逸脱した場合、反発性、コンプレッション、耐久性に劣ってしまう場合がある。

【0040】

この場合、上記 (a) の 155℃ における半減期 a_t としては、5 秒以上、より好ましくは 10 秒以上、更に好ましくは 15 秒以上で、120 秒以下、より好ましくは 90 秒以下、更に好ましくは 60 秒以下であることが好ましく、上記 (b) の 155℃ における半減期 b_t としては、300 秒以上、より好ましくは 360 秒以上、更に好ましくは 420 秒以上で、800 秒以下、より好ましくは 700 秒以下、更に好ましくは 600 秒以下であることが好ましい。

【0041】

上記有機過酸化物として具体的には、ジクミルパーオキサイド、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、 α , α' -ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。これら有機過酸化物は市販品を用いることができ、例えば、パークミル D (日本油脂社製)、パーヘキサ 3M (日本油脂社製)、Luperc 231XL (アトケム社製) 等が挙げられる。この場合、上記 (a) 成分の有機過酸化物としては、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンが好ましく、(b) 成分の有機過酸化物としては、ジクミルパーオキサイドが好ましい。

【0042】

また、上記 (a), (b) 成分を含む有機過酸化物の総配合量は、上記 (A) 成分 100 重量部 (以下、重量部を「部」と略記する事がある) に対して 0.1 部以上、好ましくは 0.2 部以上、より好ましくは 0.3 部以上、更に好ましくは 0.4 部以上であり、上限として 0.8 部以下、好ましくは 0.7 部以下、より好ましくは 0.6 部以下、更に好ましくは 0.5 部以下である。配合量が少なすぎると、架橋に要する時間が長くなり、生産性の低下が大きく、コンプレッ

ョンも大きく低下してしまう。配合量が多すぎると、反発性、耐久性が低下してしまう。

本発明においては、コアに希土類元素系触媒、特に好ましくはNd系触媒を用いて合成されたポリブタジエンを使用し、かつ、有機過酸化物の添加量を上記範囲とすることで、本発明のゴルフボールの反発性が非常に良好となる。反発性が向上する分、ソリッドコア、またはゴルフボール全体をソフト化することが可能となり、ドライバー等のフルショットでの初期条件が低スピン・高打ち出しとなり、しかも飛距離が向上するものである。軟らかな打感も得ること可能となる。

【0043】

なお、(a)成分の添加量としては、(A)成分100部に対し、0.05部以上、より好ましくは0.08部以上、更に好ましくは0.1部以上で、0.5部以下、より好ましくは0.4部以下、更に好ましくは0.3部以下であることが好ましく、(b)成分の添加量としては0.05部以上、より好ましくは0.15部以上、更に好ましくは0.2部以上で、0.7部以下、より好ましくは0.6部以下、更に好ましくは0.5部以下であることが好ましい。

【0044】

次に、(C)不飽和カルボン酸及び／又はその金属塩において、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられ、特にアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。不飽和カルボン酸の金属塩としては、亜鉛塩、マグネシウム塩等が挙げられ、中でもアクリル酸亜鉛が好適に用いられる。

【0045】

上記(C)成分の配合量としては、上記(A)成分100部に対し、通常10部以上、より好ましくは15部以上、更に好ましくは20部以上であり、上限として通常60部以下、より好ましくは50部以下、更に好ましくは45部以下、最も好ましくは40部以下である。(C)成分の配合量が上記範囲を外れると、反発性や打感が低下する(劣る)場合がある。

【0046】

本発明における上記(D)成分の有機硫黄化合物としては、例えば、チオフェ

ノール、チオフトール、ハロゲン化チオフェノール又はそれらの金属塩が挙げられる。より具体的には、ペンタクロロチオフェノール、ペンタフルオロチオフェノール、ペンタブロモチオフェノール、パラクロロチオフェノール又はそれらの亜鉛塩、硫黄数が2～4のジフェニルポリスルフィド、ジベンジルポリスルフィド、ジベンゾイルポリスルフィド、ジベンゾチアゾイルポリスルフィド、ジチオベンゾイルポリスルフィド、アルキルフェニルジスルフィド類、フラン環を有する硫黄化合物類、チオフェン環を有する硫黄化合物類が挙げられるが、特に、ペンタクロロチオフェノールの亜鉛塩、ジフェニルジスルフィドを好適に用いることができる。

【0047】

上記(D)成分の配合量としては、(A)成分100部に対し、0.1部以上、より好ましくは0.2部以上、更に好ましくは0.4部以上、最も好ましくは0.7部以上で、5部以下、より好ましくは4部以下、更に好ましくは3部以下、最も好ましくは2部以下、特に好ましくは1.5部以下である。その配合量が少なすぎると、反発性を向上させる効果がなくなる場合があり、多すぎると、硬度が軟らかくなりすぎ、十分な反発性が得られない場合がある。

【0048】

本発明における(E)成分の無機充填剤としては、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等が挙げられ、その配合量としては(A)成分100部に対し、通常5部以上、より好ましくは7部以上、更に好ましくは10部以上、最も好ましくは13部以上、上限として通常80部以下、より好ましくは65部以下、更に好ましくは50部以下、最も好ましくは40部以下である。配合量が多すぎたり、少なすぎたりすると、適正な重量及び好適な反発性を得ることができない場合がある。

【0049】

また、上記(A)～(E)成分を含んでなるゴム組成物には必要に応じ、更に老化防止剤を添加することもできる。老化防止剤の添加量としては、(A)成分100部に対し、0.05部以上、より好ましくは0.1部以上、更に好ましくは0.2部以上で、3部以下、より好ましくは2部以下、更に好ましくは1部以

下、最も好ましくは0.5部以下を配合することができる。

老化防止剤としては市販品を用いることができ、例えば、ノクラックNS-6、同NS-30（大内新興化学工業（株）製、ヨシノックス425（吉富製薬（株）製）等が挙げられる。

【0050】

本発明における上記ソリッドコアは、上記（A）～（E）成分を含むゴム組成物から形成されるものであるが、形成方法としては、該ゴム組成物を加硫・硬化する方法が好適である。加硫条件としては、例えば、加硫温度100～200℃、加硫時間10～40分にて実施することができる。

【0051】

上記のように形成される上記ソリッドコアの局所的な硬度としては適宜調整することができ、特に制限されるものではなく、局所的な硬度の分布としては、中心から成形物表面までが同等の硬度であっても、中心と成形物表面までに硬度差があってもいずれの場合であってもよい。

【0052】

上記ソリッドコアの直径としては、37mm以上、好ましくは38mm以上、より好ましくは39mm以上、上限として42mm以下、好ましくは41mm以下、更に好ましくは40mm以下である。ソリッドコアの直径が37mm未満であると、打感や反発が悪くなり、一方、42mmを超えると、割れ耐久性が悪くなる。

【0053】

上記ソリッドコアの980N（100kgf）荷重負荷時のたわみ量としては、3.5mm以上、好ましくは3.6mm以上、更に好ましくは3.8mm以上、最も好ましくは4.0mm以上、上限としては6.0mm以下、好ましくは5.8mm以下、更に好ましくは5.5mm以下、最も好ましくは5.0mm以下である。当該変形量が3.5mm未満であると、打感が悪くなると共に、特にドライバーなどのボールに大変形が生じるロングショット時にスピンの増えすぎて飛ばなくなり、一方、6.0mmを超えると、打感が鈍くなると共に、反発が十分でなくなり飛ばなくなる上、繰り返し打撃による割れ耐久性が悪くなる。

【0054】

上記ソリッドコアの比重 (g/cm^3) としては、通常0.9以上、好ましくは1.0以上、上限として1.4以下、好ましくは1.3以下、更に好ましくは1.2以下であることが推奨される。

【0055】

本発明に用いられるカバーは、(F) アイオノマー樹脂を含む樹脂組成物100重量部に対して (G) 無機充填剤を5~40重量部含んでなる混合物を主成分として形成されるものである（以下、カバー材と略記することがある）。

【0056】

上記 (F) アイオノマー樹脂を含む樹脂組成物としては、(M) 末端にアミノ基を有するブロックポリマーと (N) アイオノマー樹脂とを (M) / (N) = 3 / 97 ~ 60 / 40 (重量比) の割合で含む混合物を主成分として形成されるものであることが好ましい。

【0057】

本発明における (M) 末端にアミノ基を有するブロックポリマーとしては、好ましくはオレフィン結晶ブロックを有するブロックコポリマーの末端をアミノ基で変性したものが用いられる。

【0058】

上記オレフィン結晶ブロックを有するブロックコポリマーとしては、ハードセグメントとしてオレフィン結晶ブロック (Co)、又は、オレフィン結晶ブロック (Co) とスチレン結晶ブロック (Cs) を有し、かつソフトセグメントとしてエチレンとブチレンとの比較的ランダムな共重合構造 (EB) からなるブロックを有するものが好ましく、分子構造としてハードセグメントが片末端又は両末端にある Co-EB、Co-EB-Co、Cs-EB-Co 系の構造を有するブロック共重合体であることが好ましい。オレフィン結晶ブロックとしては、結晶ポリエチレンブロック、結晶ポリプロピレンブロック等があげられ、特に結晶ポリエチレンブロックであることが好ましい。

【0059】

上記オレフィン結晶ブロックを有するブロックコポリマーは、ポリブタジエン

やスチレンーブタジエン共重合体を水素添加することにより得ることができる。

ここで、水素添加に用いるポリブタジエンやスチレンーブタジエン共重合体としては、そのブタジエン構造中の結合様式として特に 1, 4-結合が 95 重量%以上の 1, 4-重合部をブロック的に持ち、ブタジエン構造全量中の 1, 4-結合が 50 重量%以上、より好ましくは 80 重量%以上であるポリブタジエンが好適に用いられる。

特に、C₆₀-EB-C₆₀系の構造を有する上記ブロックコポリマーについては、分子鎖両末端部が 1, 4-結合リッチな 1, 4-重合物で、中間部が 1, 4-結合と 1, 2-結合が混在するポリブタジエンを水素添加して得られるものが好適である。

オレフィン結晶ブロックを有するブロックコポリマーの末端をアミノ基で変性する場合、スチレンブロック末端をアミノ基で変性することが好ましい。

【0060】

ポリブタジエンやスチレンーブタジエン共重合体の水素添加物における水素添加量（ポリブタジエンやスチレンーブタジエン共重合体中の二重結合の飽和結合への転化率）は 60～100%であることが好ましく、より好ましくは 90～100%である。水素添加量が少なすぎると、アイオノマー樹脂等とのブレンド工程でゲル化等の劣化が生じたり、ゴルフボールを形成した際に、カバーの耐候性、打撃耐久性に問題が生じたりする場合がある。

【0061】

上記オレフィン結晶ブロックを有するブロックコポリマーにおいて、上記ハードセグメントの含量としては 10～50 重量%が好ましい。ハードセグメント量が多すぎると、柔軟性に欠けて本発明の目的を有効に達成し得ない場合があり、ハードセグメント量が少なすぎると、ブレンド物の成形性に問題が生じる場合がある。

更に、このオレフィン結晶ブロックを有するブロックコポリマーの数平均分子量は 3 万～80 万であることが好ましい。

【0062】

上記オレフィン結晶ブロックを有するブロックコポリマーの 230℃における

メルトインデックスは0.5～15 g/10 min、より好ましくは1～7 g/10 minであることが好ましい。上記範囲を外れると、射出成形時にウェルド、ひけ、ショート等の問題が生じるおそれがある。

【0063】

本発明における(N)アイオノマー樹脂としては、ゴルフボールのカバー材として従来から用いられているいずれのものも使用できるが、(N-1)オレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び/又はオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体の、金属イオン中和物と、(N-2)オレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体及び/又はオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体の、金属イオン中和物とを含む(N)アイオノマー樹脂であることが好ましい。

【0064】

(N-1)成分、又は(N-2)成分におけるオレフィンとしては、 α -オレフィンが好適に用いられる。 α -オレフィンの具体例としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテンなどが挙げられ、この中でも、特にエチレンが好ましい。また、これらオレフィンを複数種組み合わせ使用しても良い。

【0065】

(N-1)成分、又は(N-2)成分における不飽和カルボン酸としては、炭素原子数3～8の α 、 β -不飽和カルボン酸が好適に用いられる。炭素原子数3～8の α 、 β -不飽和カルボン酸の具体例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられ、この中でもアクリル酸、メタクリル酸が好ましく使用される。また、これら不飽和カルボン酸を複数種組み合わせ使用しても良い。

【0066】

(N-2)成分における不飽和カルボン酸エステルとしては、上述した不飽和カルボン酸の低級アルキルエステルが好適であり、例えば、上記不飽和カルボン酸にメタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等の低級アルコールを反応させて得たものが挙げられる。特にアクリル酸エス

ル、メタクリル酸エステルが好ましい。

(N-2) 成分における不飽和カルボン酸エステルとして、より具体的には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等を挙げることができ、特にアクリル酸ブチル (n-アクリル酸ブチル、i-アクリル酸ブチル) が好適に用いられる。これら不飽和カルボン酸エステルは、複数種組み合わせて用いることもできる。

【0067】

上記オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体や、オレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル共重合体を製造する際には、更に任意のモノマーを、本発明の目的を損なわない範囲で共重合させても良い。

これら共重合体中の不飽和カルボン酸の含有量としては、上記 (N-1) 成分の場合には 5 ~ 20 重量%、上記 (N-2) 成分の場合には 1 ~ 10 重量%であることが好ましい。不飽和カルボン酸含有量が少なすぎると、剛性・反発性が小さくなり、ゴルフボールの飛び性能が低下する場合がある。不飽和カルボン酸含有量が多すぎると、柔軟性が不十分となる場合がある。

また、(N-2) 成分中の不飽和カルボン酸エステルの含有量としては、12 ~ 45 重量%であることが好ましい。不飽和カルボン酸エステル含有量が少なすぎると、軟質化の効果が得られない場合があり、不飽和カルボン酸エステル含有量が多すぎると、反発性が低下する場合がある。

【0068】

上記 (N-1) 成分と、上記 (N-2) 成分とを配合して用いる場合、その配合量は重量比で $(N-1) / (N-2) = 100 / 0 \sim 25 / 75$ であることが好ましく、 $100 / 0 \sim 50 / 50$ であることがより好ましい。(N-2) 成分の配合量が多すぎると、反発性が不十分となる場合がある。

【0069】

本発明における (N) アイオノマー樹脂は、上記の共重合体を 1 ~ 3 価の金属イオンの少なくとも 1 種で中和して得られるものが好ましく用いられる。中和に適した 1 ~ 3 価の金属イオンとしては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム

、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、第 1 鉄、第 2 鉄などのイオンを挙げることができる。

【 0 0 7 0 】

このような金属イオンの導入は、例えば上記の共重合体と、上記 1 ～ 3 価の金属の水酸化物、メトキシド、エトキシド、炭酸塩、硝酸塩、ギ酸塩、酢酸塩及び酸化物等とを反応させることによって達成される。

上記共重合体中に含まれるカルボン酸の中和量としては、共重合体中のカルボン酸基の少なくとも 1 0 モル%以上、特に 3 0 モル%以上で、1 0 0 モル%以下、特に 9 0 モル%以下が金属イオンによって中和されていることが好ましい。中和量が少ないと、低反発性となる場合がある。

【 0 0 7 1 】

反撥性を向上させる観点から、一価金属のアイオノマーと二価金属のアイオノマーとを混合して用いることも好適に行われる。この際の前者と後者との重量比は 2 0 / 8 0 ～ 8 0 / 2 0 となるように混合して用いることが好ましい。

【 0 0 7 2 】

また、1 価、2 価、又は 3 価の異なる金属イオン種を含むアイオノマー樹脂をそれぞれ適当量ブレンドすることにより、アイオノマー樹脂を主成分として形成される層の反発性と耐久性のバランスが取れることは公知であり、本発明においてもその様な配合にてブレンドすることが好ましい。

【 0 0 7 3 】

本発明に使用する (N) アイオノマー樹脂としては、市販品を用いてもよく、例えば、米国デュポン社製「サーリン (S u r l y n)」や、三井・デュポンポリケミカル社製「ハイミラン (H I M I L A N)」等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

本発明において、上記 (M) 末端にアミノ基を有するブロックポリマーと (N) アイオノマー樹脂とは、前者 3 ～ 6 0 重量部、好ましくは 1 0 ～ 6 0 重量部、より好ましくは 2 0 ～ 4 5 重量部、後者 9 7 ～ 4 0 重量部、好ましくは 9 0 ～ 4 0 重量部、より好ましくは 8 0 ～ 5 5 重量部の割合 (合計 1 0 0 重量部) で配合される。(M) 成分の配合量が少なすぎると、アイオノマー樹脂のソフト化が十

分行なわれず、打球感、コントロール性の改良が十分になされない。一方、(M)成分の配合量が多すぎると、耐カット性が損なわれる。

【0075】

また、上記(G)無機充填剤としては、上記(E)成分と同様の無機充填剤を用いることができるが、中でも、割れ耐久性向上効果が大きいという観点から、硫酸バリウムが最も好適に用いられる。

その配合量としては、上記(F)アイオノマー樹脂を含む樹脂組成物100重量部に対し、5部以上、より好ましくは7部以上、更に好ましくは10部以上、最も好ましくは13部以上で、上限としては40部以下、より好ましくは30部以下、更に好ましくは28部以下、最も好ましくは25部以下である。配合量が多すぎると、カバーによる反撥性に劣ることとなり、配合量が少なすぎると、良好な割れ耐久性が得られなくなる。

【0076】

本発明における上記カバー材には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じ種々の添加剤、例えば顔料、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を添加することもできる。

【0077】

上記添加剤の配合量としては、上記(F)アイオノマー樹脂を含む樹脂組成物100重量部に対し、通常0.1～50重量部、好ましくは0.5～30重量部、更に好ましくは1～6重量部である。添加剤の配合量が大きすぎると、耐久性が低下する場合があります、添加剤の配合比が小さすぎると、添加剤の効果が得られない場合がある。

【0078】

本発明における上記カバー材の硬度(ショアD)は、50以上、好ましくは53以上、上限として70以下、好ましくは64以下である。ショアD硬度が低すぎると反撥性に劣ることとなり、ショアD硬度が高すぎると打感、コントロール性の改善が見られない。なお、本発明においてショアD硬度とは、ASTM D 2240に準じ、D型デュロメータにより測定した硬度である。

【0079】

また、上記カバー材の密度としては、通常 $1.00 \sim 1.30 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $1.00 \sim 1.25 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $1.05 \sim 1.20 \text{ g/cm}^3$ である。

【0080】

本発明における上記カバー材の製法に特に制限はなく、例えば、加熱温度 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ において、混練型二軸押出機、バンバリー、ニーダー等のインターナルミキサー等を混合機として用い、上記各成分を混練して得ることができる。

上記カバー材に、上記(F)成分及び(G)成分に加え、種々の添加剤等を配合する場合、その配合方法についても特に制限はなく、(F)成分及び(G)成分と共に配合して同時に加熱混合しても良いし、(F)成分及び(G)成分を予め加熱混合をした後、任意の添加剤等を加えて更に加熱混合してもよい。

【0081】

上記に示すカバー材は、非常に良好な反発性を示し、しかも割れ耐久性に優れたものである。

上記の、軟らかなコアと上記カバーとを組合わせることにより、飛距離を犠牲にすることなくゴルフボール硬度を軟らかくすることが可能となって軟らかな打感が実現可能となり、しかも、硬度が軟らかなことから打撃時のクラブとゴルフボールとの接触面積が広がるため、打撃時の衝撃力が分散することとなり、より耐擦過傷性並びに割れ耐久性が向上することとなる。

【0082】

本発明のツーピースゴルフボールは、上記コアに、上記カバー材にて形成されたカバーを被覆してなるゴルフボールである。

カバーの形成方法としては公知の方法を用いることができ、特に限定されるものではないが、例えば、予め作製したコアを金型内に配備し、上記カバー材を加熱混合溶融し、射出成形する方法等を採用できる。この場合、ゴルフボールの製造は、優れた流動性、成形性が確保された状態で作業でき、得られたゴルフボールは、反発性が高くなるため好適である。

また、本発明のカバー材により予め一对の半球状のハーフカップを成形し、このハーフカップでコアを包んで $120 \sim 170^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 分間、加圧成形する方

法を用いても良い。

【0083】

本発明における上記カバー材は、射出成形に特に適した流動性を確保し、成形性を改良するため、メルトフローレートを調整することが好ましく、この場合、JIS-K6760で試験温度190℃、試験荷重21.18N(2.16kgf)に従って測定したときのメルトフローレート(MFR)が、通常0.5dg/min以上、好ましくは1dg/min以上、より好ましくは1.5dg/min以上、更に好ましくは2dg/min以上であり、上限としては通常20dg/min以下、好ましくは10dg/min以下、より好ましくは5dg/min以下、更に好ましくは3dg/min以下に調整されることが推奨される。メルトフローレートが、大きすぎても小さすぎても加工性が著しく低下する場合がある。

【0084】

上記カバー材にて形成されるカバー厚みは、0.5mm以上、好ましくは0.9mm以上、より好ましくは1.1mm以上、上限として2.5mm以下、好ましくは2.0mm以下である。カバー厚みが大きすぎると、反発性が低下し、カバー厚みが小さすぎると、耐久性が低下する。

【0085】

本発明のツーピースゴルフボールにおいては、カバーの表面に多数のディンプルを形成し、更にカバー上に下地処理、スタンプ、塗装等種々の処理を行うことが好適である。ディンプルの配設に当たっては、ディンプルに交差しない大円線が1本もないようにディンプルを配設することが好適である。ディンプルと交差しない大円線が存在すると、飛びにバラツキが発生する場合がある。

【0086】

上記ディンプルとしては、更にディンプルの種類の数及び総数が適正化されたものであることが好ましく、ディンプルの種類の数及び総数の適正化による相乗効果で弾道がより安定し、飛距離性能に優れたゴルフボールを得ることができる。

【0087】

ここで、ディンプルの種類数は、ディンプルの直径及び／又は深さが互いに異なるディンプルの種類数をいい、通常、2種以上、好ましくは3種以上であることが推奨される。なお、上限として8種以下、特に6種以下であることが推奨される。

【0088】

また、ディンプルの総数は、通常300個以上、好ましくは320個以上、上限として480個以下、好ましくは455個以下にすることが推奨される。ディンプル総数が少なすぎても、ディンプル総数が多すぎても、最適な揚力が得られず、飛ばなくなる場合がある。

【0089】

上記ディンプルとしては、更にディンプル体積占有率VR(%)、ディンプル表面占有率SR(%)とがそれぞれ適正化されたものであることが推奨される。これらVRと併せたSRの適正化による相乗効果で、弾道が適正化され、飛距離の向上を図ることができ、更に適正な揚抗力のバランスを得ることができ、より優れた飛距離性能を付与することができる。

【0090】

ディンプルがないものと仮定した仮想ゴルフボール体積に対する、ゴルフボール表面ディンプルの容積が占める割合(体積占有率)をVR(単位は%)と定義する。本発明のツーピースゴルフボールのVR値(%)としては通常0.70以上、好ましくは0.75以上、上限としては通常1.00以下、好ましくは0.82以下、更に好ましくは0.79以下である。

また、上記各ディンプルの縁部によって囲まれる仮想球面の総面積が占める割合(ディンプル表面占有率)SR値(%)としては、通常70%以上、好ましくは72%以上、上限として通常85%以下、好ましくは83%以下である。

これらVR値及びSR値が上記範囲を外れると、適正な弾道が得られず、飛距離が低下する場合がある。

上記ソリッドコア及びカバーと、上記比較的高弾道のディンプルを組み合わせることにより、ドロップを防ぎ、より高く、フラットな弾道で飛距離を伸ばす事が可能となる。

【0091】

なお、上記ディンプルの体積占有率VR、ディンプル表面占有率SRの算出は、製品ゴルフボールのディンプルを測定した値であり、例えば、上記カバーを形成した後、ボール表面に対して仕上げ処理（塗装及びスタンプの仕上げ処理等）などが施された場合には、これら処理が全て完了した製品ボールのディンプルの形状をもとに算出するものとする。

【0092】

本発明のツーピースゴルフボールは、競技用としてゴルフ規則に従うものとすることができ、直径42.67mm以上に形成することができる。

本発明のツーピースゴルフボールの重量としては、通常45.0g以上、好ましくは45.2g以上、上限として45.93g以下とすることが好適である。

【0093】

本発明におけるツーピースゴルフボールは上記コアと上記カバーとを具備し、好ましくはカバー表面に多数のディンプルを具備したものであるが、ボール全体の980N（100kgf）荷重負荷時の撓み量としては、3.0mm以上、好ましくは3.1mm以上、更に好ましくは3.3mm以上、最も好ましくは3.6mm以上、上限としては5.5mm以下、好ましくは5.3mm以下、更に好ましくは5.0mm以下、最も好ましくは4.8mm以下である。当該変形量が3.0mm未満であると、打感が悪くなると共に、特にドライバーなどのボールに大変形が生じるロングショット時にスピンの増えすぎて飛ばなくなり、一方、5.5mmを超えると、打感が鈍くなると共に、反発が十分でなくなり飛ばなくなる上、繰り返し打撃による割れ耐久性が悪くなる。

【0094】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0095】

【実施例1～3，比較例1～3】

表1に示すゴム組成物を用い、155℃で17分間の加硫により、ソリッドコ

アを作成した。

表 2 に示す組成のカバー材を 2 0 0 °C で混練型二軸押出機にてミキシングし、ペレット状のカバー材を得た後、上記ソリッドコアを配備した金型内に射出し、ツーピースソリッドゴルフボールを製造した。カバー表面に配設したディンプル種を表 3 に示した。表 3 中に記載のディンプル種 A ~ C の配設例を、図 1, 2 に示した。

得られた各ゴルフボールの諸特性を表 4 に示した。

【 0 0 9 6 】

【表 1】

成分(重量部)		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
ゴム組成物	HCBN-13	100	100	100			
	BR01				50	50	50
	BR11				50	50	50
有機過酸化物	パーヘキサ3M-40	0.3	0.3	0.3	0.6	0.6	0.6
	パークミルD	0.3	0.3	0.3	0.6	0.6	0.6
不飽和カルボン酸金属塩	アクリル酸亜鉛	26.3	23.5	23.5	24.9	22.9	28.9
有機硫黄化合物	ペンタクロロフェノール亜鉛塩	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
無機充填剤	酸化亜鉛	16.8	18	18	21.9	22.7	20.2
老化防止剤	ノラックNS-6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

H C B N - 1 3

J S R 社製、C i s 1, 4 量 9 6 %、ムーニー粘度 (ML_{1+4} (1 0 0 °C)) 5 3、分子量分布 Mw/Mn 3. 2、触媒 N d。

B R 0 1

J S R 社製、C i s 1, 4 量 9 6 %、ムーニー粘度 (ML_{1+4} (1 0 0 °C)) 4 4、分子量分布 Mw/Mn 4. 2、触媒 N i、溶液の粘度 1 5 0 m P a · s。

B R 1 1

J S R 社製、C i s 1, 4 量 9 6 %、ムーニー粘度 (ML_{1+4} (1 0 0 °C)) 4 4、分子量分布 Mw/Mn 4. 1、触媒 N i、溶液の粘度 2 7 0 m P a · s。

パーヘキサ 3 M - 4 0

日本油脂社製。パーヘキサ 3 M - 4 0 は 4 0 % 希釈品であり、添加量は 1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの実質添加量で示した。

パークミル D

日本油脂社製、ジクミルパーオキサイド。

アクリル酸亜鉛

日本蒸留工業 (株) 社製。

ペンタクロロチオフェノール亜鉛塩

東京化成工業 (株) 社製。

酸化亜鉛

堺化学工業 (株) 社製。

ノクラック NS - 6

大内新興化学社製、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-t-ブチルフェノール)

【0097】

【表 2】

成分(重量部)	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
サーリン7930	50	65		60		47
サーリン6320	50	35		35		40
ハイミラン1605			40			
ハイミラン1706			40			
HSB1561			20			
ハイミラン1557					52	
ハイミラン1601					48	
ニユクレル9-1				5		13
硫酸バリウム300	15	15	15			
二酸化チタン	5	5	5	2	2	2

サーリン 7930

米国デュポン社製。アイオノマー樹脂。

サーリン 6320

米国デュポン社製。アイオノマー樹脂。

ハイミラン 1605

三井・デュポンポリケミカル社製。エチレン-メタクリル酸共重合体アイオノマーのNaイオン中和物。

ハイミラン 1706

三井・デュポンポリケミカル社製。エチレン-メタクリル酸共重合体アイオノマーのZnイオン中和物。

HSB 1561

JSR (株) 製末端にアミノ基を有するブロックポリマー。スチレンブロック末端をアミノ基により変性した水添トリブロックポリマー、Cs-EB-Co系。

ハイミラン 1557

三井・デュポンポリケミカル社製。エチレン-メタクリル酸共重合体アイオノマーのZnイオン中和物。

ハイミラン 1601

三井・デュポンポリケミカル社製。エチレン-メタクリル酸共重合体アイオノマーのNaイオン中和物。

ニユクレル 9-1

米国デュポン社製 三元酸共重合体。

硫酸バリウム 300

堺化学工業 (株) 社製。

【0098】

【表 3】

ディンプル種		A	B	C
総数		432	398	432
VR(%)		0.81	0.92	1.03
SR(%)		78.6	74.5	78.6
異なるディンプル種類数		3	4	3
ディンプル1	直径	3.9	4.1	3.9
	深さ	0.16	0.19	0.2
	数	300	48	300
ディンプル2	直径	3.4	3.8	3.4
	深さ	0.13	0.18	0.17
	数	60	254	60
ディンプル3	直径	2.6	3.2	2.6
	深さ	0.10	0.16	0.14
	数	72	72	72
ディンプル4	直径		2.4	
	深さ		0.12	
	数		24	

VR (%)

各ディンプルの縁部によって囲まれる平面下のディンプル空間体積の全ディンプルの総和の、ゴルフボール表面にディンプルがないと仮定した仮想球の全体積に対する割合(%)。

SR (%)

ゴルフボールをディンプルのない球状とみなした仮想球面とした際、個々のディンプルの縁部によって囲まれる仮想球面の表面積の合計が上記仮想球面の全面積を占める割合(%)。

【0099】

【表 4】

成分(重量部)		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
コア	外径(mm)	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9
	硬度(mm)	4.0	4.4	4.4	4.0	4.4	3.2
カバー	厚み(mm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	樹脂密度(g/cm ³)	1.08	1.08	1.08	0.99	0.96	0.97
	硬度	57	60	57	57	60	53
デンプル種		A	A	B	A	C	A
ボール	外径(mm)	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7
	重量(g)	45.3	45.3	45.3	45.3	45.3	45.3
	硬度(mm)	3.6	3.6	3.9	3.6	3.7	2.9
飛び	初速(m/s)	58.3	58.2	58.2	57.8	57.7	58.2
	スピン(rpm)	2700	2650	2600	2730	2660	3040
	キャリー(m)	181.5	182.0	181.0	179.5	176.0	182.0
	トータル(m)	207.5	208.0	208.5	205.5	202.5	205.0
打感	ドライバー	○	○	○	○	○	×
	パター	○	○	○	○	○	△
耐擦過傷性		○	○	○	○	○	×
割れ耐久性		○	○	○	×	×	○

コア外径 (mm)

表面を 5 点測定した平均値。

コア硬度 (mm)

980N (100kgf) 荷重負荷時の変形量 (mm) を計測した。

カバー厚み (mm)

(ボール外径－コア外径) ÷ 2 として算出した。

カバー樹脂密度 (g/cm³)

JIS K-6760 に準じて測定した。

カバー硬度

ASTM D-2240 に準じて測定したショアD硬度。

ボール外径 (mm)

ディンプルのない部分を 5 点測定した平均値。

ボール硬度 (mm)

得られたゴルフボールに対し、980N (100kgf) 荷重負荷時の変形量 (mm) を計測した。

飛び

打撃マシン ((株) ミヤマエ社製) を用い、ドライバー (W#1) でヘッドスピード 40 m/s で打撃し、初速度、スピン量、キャリー飛距離、トータル飛距離をそれぞれ測定した。

打感

各ボールについて、アマチュア上級者 5 名によるドライバー (W#1) 及びバター打撃したときの打感を下記基準で評価し、最も多かった評価をボールに対する評価とした

○: 軟らかい

△: 普通

×: 硬い

耐擦過傷性

ボールを 23℃ に保温し、ピッチングウェッジをスイングロボットマシンに取り付け、ヘッドスピード 33 m/s にて打撃し、打撃傷を目視で判断した。次の評価基準で評価した。

○: 傷がない、もしくは使用上、全く気にならない程度の傷。

×: 表面が毛羽立つ、ディンプルが欠ける、などのひどい傷。

割れ耐久性

打撃マシン ((株) ミヤマエ社製) を用い、ドライバー (W#1) でヘッドスピード 40 m/s で繰り返し打撃し、打撃傷を目視で判断した。比較球 (ブリヂストンスポーツ株式会社製「ALTUS NEWING」) と同時に評価を行い、次の評価基準で評価した。

○: 比較球よりも後に割れが生じたもの。

×: 比較球よりも先に割れが生じたもの。

【発明の効果】

本発明によれば、従来のゴルフボールに比して非常に優れた飛び性能、高いカバーの割れ耐久性及び耐擦過傷性、軟らかな打感を有するツーピースソリッドゴルフボールを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

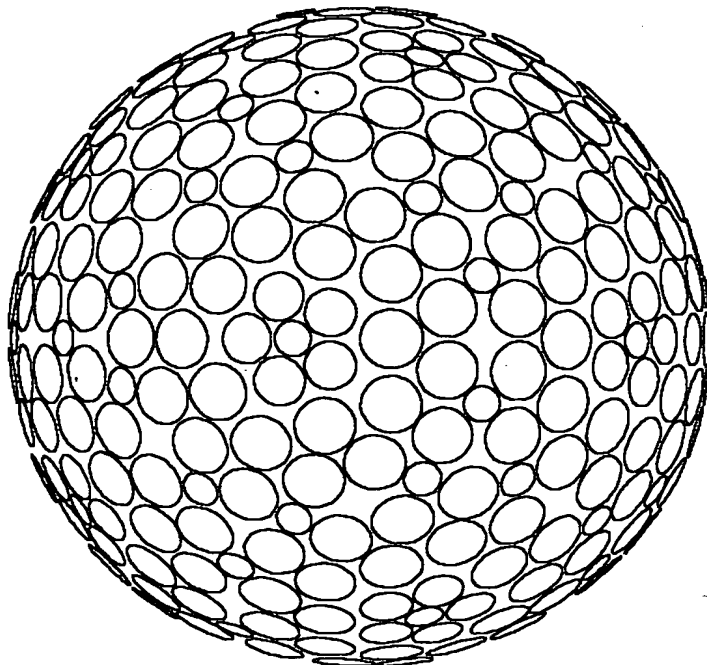
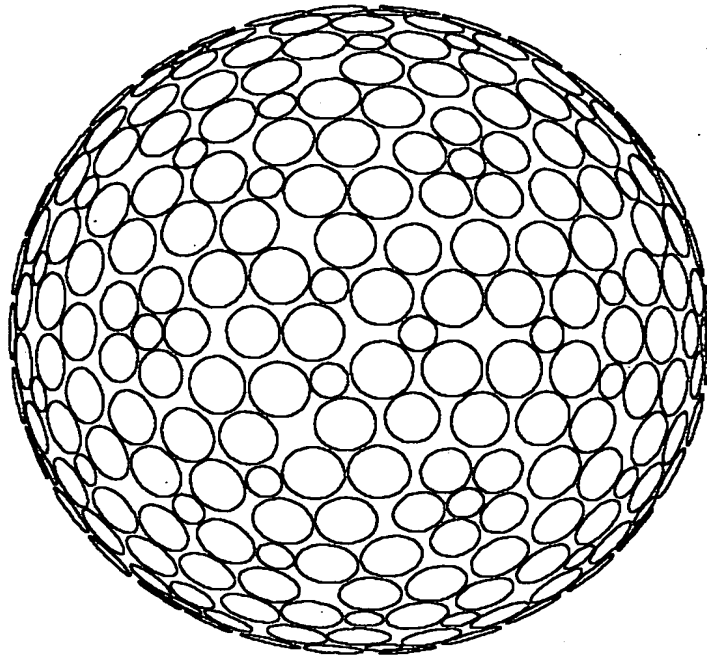
表 3 におけるディンプル種 A または C の配設例を説明する概略図である。

【図 2】

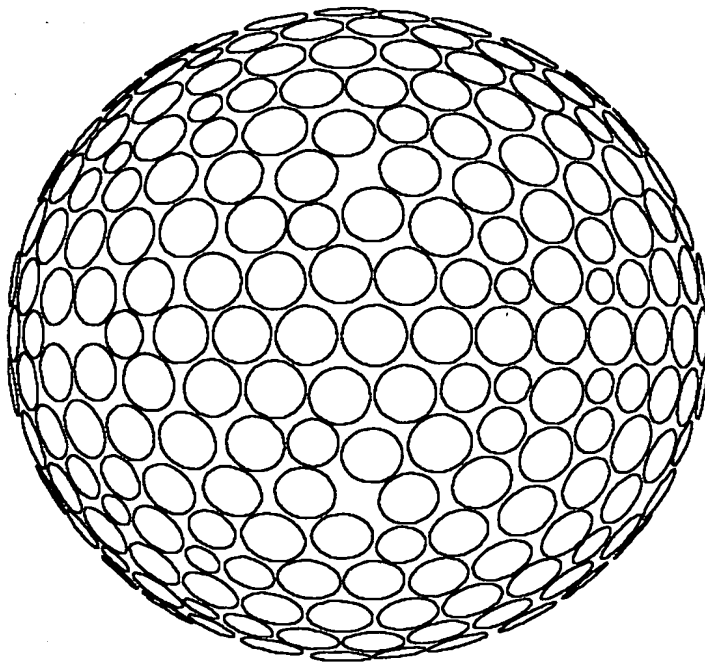
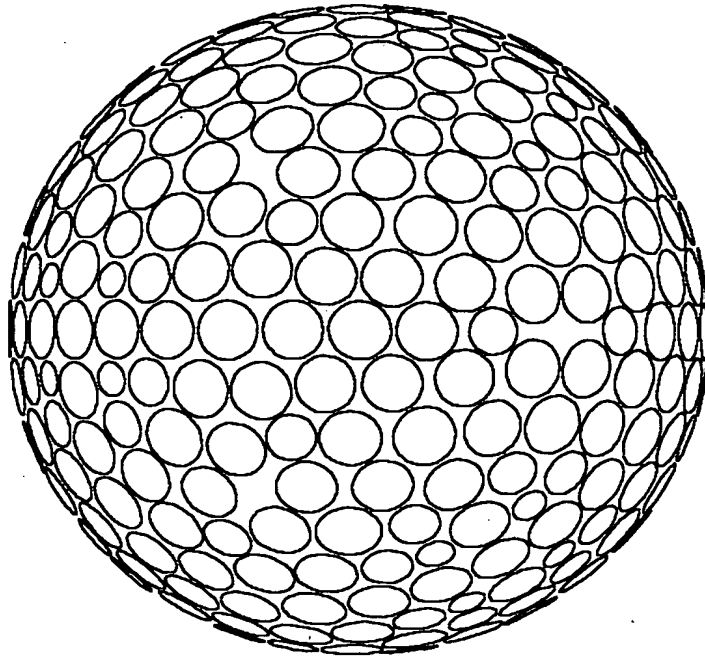
表 3 におけるディンプル種 B の配設例を説明する概略図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 ソリッドコアが、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンを含むゴム基材と少量の有機過酸化物と不飽和カルボン酸及び／又はその金属塩と有機硫黄化合物と無機充填剤とを含むゴム組成物から形成され、カバーが、アイオノマー樹脂を含む樹脂組成物と無機充填剤とを含んでなる混合物を主成分として形成されたことを特徴とするツーピースソリッドゴルフボール。

【効果】 本発明によれば、従来のゴルフボールに比して非常に優れた飛び性能、高いカバーの割れ耐久性及び耐擦過傷性、軟らかな打感を有するツーピースソリッドゴルフボールを得ることができる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592014104]

1. 変更年月日 1997年 4月11日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都品川区南大井6丁目22番7号
氏 名 ブリヂストンスポーツ株式会社